

(translation)

Docket No. P06071212

Mailing No.: 268903

Mailed: August 5, 2003

**NOTICE OF REASONS FOR REJECTION**

Patent Application No.: Patent Application 2000-402454  
Written on: July 29, 2003  
Patent Office Examiner: OKAZAKI, Miho (ID 9166 4C00)  
Agents for Patent Applicant: The Patent Corporate Body  
ARUGA PATENT OFFICE  
(and five additional agents)  
Sections Applied: Section 29, Item 1, Section 29,  
Item 2; and Section 29<sup>bis</sup>

The above-identified application should be rejected for the following reasons. If Applicant has any arguments against the rejection, Applicant is invited to file an Argument within 60 days of the mailing date of this Notice.

Reasons

1. The alleged invention of the subject application as defined in the claims specified below falls under Section 29, Item 1, No. 3 of the Patent Law and is not patentable, as it is the same invention as that disclosed in the below-listed documents distributed in Japan or abroad or the same invention as the invention that had become usable by the public through communication network before the filing of the subject application.
2. The alleged invention of the subject application as defined in the claim specified below is not patentable under the provisions of Section 29, Item 2 of the Patent Law, as it would have been readily created by those having ordinary skill in the technical field, to which it belongs, on the basis of the inventions disclosed in the below-listed documents distributed

in Japan or abroad or the inventions that had become usable by the public through communication network before the filing of the subject application.

3. The alleged invention of the subject application as defined in the claim specified below is not patentable under the provisions of Section 29<sup>bis</sup> of the Patent Law, as it is identical with the invention disclosed in the specification or drawings originally attached to the request of another application for a patent or for a utility model registration filed earlier than the subject application and undergone publication (*Kokoku*) or laying-open for public inspection (*Kokai*) after the filing of the subject application and moreover, the inventors of the subject application are not identical with those made the invention of the application filed earlier than the subject application and at the time of the filing of the subject application, the applicant of the subject application is not the same person as the applicant of the earlier application.

#### **Remarks**

(Concerning the cited documents and the like, see  
a List of Cited Documents and the Like.)

Reasons 1 and 2 (sic.)

##### **[Claim 1]**

Cited Document 1 discloses a hair dye composition, which comprises a first pack containing benzyl alcohol, polyethylene glycol, aqueous ammonia and water and a second pack containing hydrogen peroxide. Further, the pH is also disclosed to range from 5 to 11 (Cited Document 1 [0046], Example 12; Cited Document 2, Examples 5-7, page 32, Table 2; Cited Document 3, Example 1).

Reason 2

##### **[Claim 1]**

Cited Document 4 discloses a hair dye composition of pH 8 to 12 with a first pack, which contains an alkaline agent,

an aromatic alcohol and water, and an oxidizing agent added therein ([0025], [0026]). It also contains a description to the effect that additives, which can generally be incorporated in cosmetics, can be added further.

As disclosed in Cited Documents 1 to 3, polyethylene glycol is an ingredient added in a hair dye composition in which an aromatic alcohol is contained as an additive. As disclosed in Cited Documents 5 to 6, polyethylene glycol, polyoxyethylene polyoxypropylene glycol and the like are known as ingredients to be added in a first pack of a hair dye composition.

Therefore, it would have been easy to one having ordinary skill in the art to make such an endeavor as adding, in the invention disclosed in Cited Document 4, a polyoxyalkylene glycol on the basis of the descriptions of Cited Documents 1-3, 5-6.

### Reason 3

Specification 7 of the prior application discloses a hair dye composition comprising a first pack, which contains benzyl alcohol, polyethylene glycol, aqueous ammonia and water, and a second pack with hydrogen peroxide contained therein. pHs of from 5 to 11 or from 3 to 12 are also disclosed (Publication 7 [0032], Examples 1-11; Publication 8 [0062], Example).

At present, no ground for rejection is found on the invention of the claims other than the claim indicated in this Notice of Reasons for Rejection, if any. If any ground for rejection is newly found, however, it will be notified accordingly.

### List of Cited Documents and the Like

1. JP 11-236323 A
2. JP 11-507067 A
3. JP 11-263790 A
4. JP 11-29443 A
5. JP 47-38974 B

6. JP 09-100222 A
7. Japanese Pat. Appln. No. 2001-151296 (JP 2002-47154 A)
8. Japanese Pat. Appln. No.2001-120413 (JP 2001-335445 A)

-----

Record of the Results of Prior Art Document Search

- Field of Search  
The IPC, 7<sup>th</sup> Edition A61K7/00-7/50
- Prior Art Document  
JP 10-53970 A

This record of the results of the prior art document search shall not be taken as any part of the reasons for rejection.

Any inquiry or any desire of an interview concerning the contents of this Notice should be directed to:

OKAZAKI, Miho  
Third Patent Examination Department, Medicines  
TEL. 03(3581)1101(ext. 3402), FAX: 03(3501)0699

\* \* \* \* \*

## 拒絶理由通知書



特許出願の番号	特願2000-402454
起案日	平成15年 7月29日
特許庁審査官	岡崎 美穂 9166 4C00
特許出願人代理人	特許業務法人アルガ特許事務所 (外 5名) 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第29条の2

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。
3. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願の日前の特許（実用新案登録）出願であって、その出願後に出願公告（特許掲載公報の発行又は実用新案掲載公報の発行）又は出願公開がされた下記の特許（実用新案登録）出願の願書に最初に添付された明細書又は図面に記載された発明（考案）と同一であり、しかも、この出願の発明者がその出願前の特許（実用新案登録）出願に係る上記の発明（考案）をした者と同一ではなく、またこの出願の時において、その出願人が上記特許（実用新案登録）出願の出願人と同一でもないので、特許法第29条の2の規定により、特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

理由1、2について

請求項1について

引用例1には、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、アンモニア水、水を含む第1剤と、過酸化水素を含む第2剤からなる染毛剤が記載されており、pHは5～11であることも記載されている（引用例1[0046]、実施例12。引用例2実施例5～7、第32頁表2。引用例3実施例1。）。

理由2について

請求項1について

引用例4には、アルカリ剤、芳香族アルコール、水を配合した第1剤と、酸化剤を配合した、pH8～12の染毛剤組成物が記載されている（[0025]、[0026]）。そして、さらに通常化粧料に配合できる添加剤を配合して良い旨の記載がある。

引用例1～3に記載されているように、芳香族アルコールが配合されている染毛剤でポリエチレングリコールは配合成分であり、引用例5～6に記載されているように、染毛剤の第1剤に配合する成分として、ポリエチレングリコール、ポリポキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等は知られている。

よって、引用例4に記載された発明において、引用例1～3、5～6の記載に基づいて、ポリオキシアルキレングリコールを配合する程度のことは当業者にとって容易である。

理由3について

先願明細書7には、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、アンモニア水、水を含む第1剤と、過酸化水素を含む第2剤からなる染毛剤が記載されており、pHは5～11あるは3～12であることも記載されている（公報7[0032]、実施例1～11。公報8[0062]、実施例。）。

この拒絶理由通知書中で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

#### 引用文献等一覧

1. 特開平11-236323号公報
  2. 特表平11-507067号公報
  3. 特開平11-263790号公報
  4. 特開平11-29443号公報
  5. 特公昭47-38974号公報
  6. 特開平9-100222号公報
  7. 特願2001-151296号（特開2002-47154号公報）
  8. 特願2001-120413号（特開2001-335445号公報）
-

整理番号 P 0 6 0 7 1 2 1 2

発送番号 2 6 8 9 0 3 3/E

発送日 平成15年 8月 5日

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 I P C 第 7 版 A 6 1 K 7 / 0 0 - 7 / 5 0
- ・先行技術文献 特開平 1 0 - 5 3 9 7 0 号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接の希望がございましたら下記まで御連絡下さい。

審査第3部医療 岡崎 美穂

TEL 03(3581)1101 内線3402 FAX 03(3501)0699

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	----------------

1. ☐ 8/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014278576 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2002-099277/200214

XRAM Acc No: C02-031137

Composition for oxidation-dyeing of keratin fibers,  
especially hair, comprises aminophenyl pyrrolidine as oxidation base and  
at least one thickener in form of polymer carrying at least one sugar  
group

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA ); KRAVTCHENKO S (KRAV-I); LAGRANGE A  
(LAGR-I)

Inventor: KRAVTCHENKO S; LAGRANGE A

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2807651	A1	20011019	FR 20004992	A	20000418	200214 B
EP 1149576	A1	20011031	EP 2001400880	A	20010405	200214
JP 2001335445	A	20011204	JP 2001120413	A	20010418	200214
US 20020026675	A1	20020307	US 2001836643	A	20010418	200221
US 20030024058	A9	20030206	US 2001836643	A	20010418	200313

Priority Applications (No Type Date): FR 20004992 A 20000418

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2807651	A1	30		A61K-007/13	
EP 1149576	A1 F			A61K-007/13	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

JP 2001335445 A 13 A61K-007/13

US 20020026675 A1 A61K-007/13

US 20030024058 A9 A61K-007/13

Abstract (Basic): FR 2807651 A1

NOVELTY - The composition for oxidation-dyeing of keratin fibers,  
especially hair, comprising at least one oxidation base selected from  
1-(4-aminophenyl) pyrrolidines and their acid addition salts, and at  
least one thickening polymer with at least one sugar group, is new.

DETAILED DESCRIPTION - The composition comprises, in appropriate  
medium, at least one precursor of oxidation colorant in form of  
1-(4-aminophenyl) pyrrolidine (including its acid-addition salts) of  
formula (I); and at least one thickening polymer carrying at least one  
sugar group.

R1=H, 1-6C alkyl, 1-5C monohydroxyalkyl or 2-5C polyhydroxyalkyl;

R2=H, -CONH2, 1-5C monohydroxyalkyl or 2-5C polyhydroxyalkyl;

R3=H or OH

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a process of oxidation-dyeing of keratin fibers, especially  
hair, comprising application of colorant composition containing at  
least one base (I) as claimed, with the color revealed at neutral,  
alkaline or acid pH by means of oxidant composition mixed with colorant  
composition at the moment of application, or applied sequentially,  
without intermediate rinsing; with at least one thickening polymer  
carrying at least one sugar group present in colorant and/or oxidant  
composition; and

(2) multi-compartment kit for oxidation dyeing of hair, comprising  
at least two compartments, with one containing at least one oxidation  
base of formula (I) and the other containing at least one oxidant,



while thickening polymer is present in first and/or second compartment;  
or comprising at least one compartment containing at least one  
oxidation base (I), at least one compartment containing thickening  
polymer carrying at least one sugar group, and at least one compartment  
containing at least one oxidant.

USE - In cosmetics, as compositions for oxidation-dyeing of hair.

ADVANTAGE - Wide range of shades is combined with high resistance  
of color to light, washing, perspiration, perming, rubbing and  
atmospheric conditions.

pp; 30 DwgNo 0/0

Title Terms: COMPOSITION; OXIDATION; DYE; KERATIN; FIBRE; HAIR; COMPRISE;  
AMINOPHENYL; PYRROLIDINE; OXIDATION; BASE; ONE; THICKEN; FORM; POLYMER;  
CARRY; ONE; SUGAR; GROUP

Derwent Class: A96; D21; E13; E14; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	<input type="button" value="Format"/>
				<input type="text" value="Free"/>	<input type="button" value="v"/>

© 2003 The Dialog Corporation

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-335445

(P2001-335445A)

(43)公開日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

テーマコード(参考)

4 C 0 8 3

審査請求 有 請求項の数31 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-120413(P2001-120413)

(22)出願日 平成13年4月18日(2001.4.18)

(31)優先権主張番号 0 0 0 4 9 9 2

(32)優先日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 391023932

ロレアル

L O R E A L

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 シルヴァン クラヴチェンコ

フランス国 92600 アニエール, リュ

タントレ 20

(72)発明者 アラン ラグランジ

フランス国 77700 クープヴレイ, リュ

ドゥ モントリ 5

(74)代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

最終頁に続く

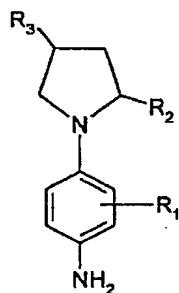
(54)【発明の名称】 1-(4-アミノフェニル)ピロリジンと糖単位を有する増粘ポリマーを含有するケラチン繊維の酸化染色用組成物

(57)【要約】

【課題】 選択性が低く、大気中の要因、発汗及び毛髪が受けるであろう種々の処理に対して優れた耐性を示し、多様で色度、強度があり、美しい色調の着色を付与することのできる染色用組成物を提供する。

【解決手段】 適切な染色用媒体に、酸化染料先駆物質として次の式(I)：

【化1】



(I)

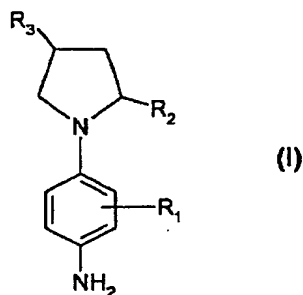
C<sub>5</sub> モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>3</sub> は水素原子又はOH基を示す]の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン及びその酸付加塩類の少なくとも1つと、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを含有せしめる。

[R<sub>1</sub> は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>2</sub> は水素原子、-CONH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 適切な染色用媒体に、酸化染料先駆物質として(i)次の式(I)：

## 【化1】



[上式中：R<sub>1</sub> は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>2</sub> は水素原子、-CONH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>3</sub> は水素原子又はOH基を示す]の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン及びその酸付加塩類の少なくとも1つを含有せしめてなるヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色用組成物において、

少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーをさらに含有せしめてなることを特徴とする組成物。

【請求項2】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンにおいて、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及びR<sub>3</sub> が水素原子を示すことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンにおいて、R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> が水素原子を示し、R<sub>2</sub> が-CH<sub>2</sub>OH基を示すことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンにおいて、R<sub>1</sub> が水素原子を示し、R<sub>2</sub> が-CH<sub>2</sub>OH基を示し、R<sub>3</sub> がOH基を示すことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンにおいて、R<sub>1</sub> 及びR<sub>3</sub> が水素原子を示し、R<sub>2</sub> が-CONH<sub>2</sub> 基を示すことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンの酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン類及びそれらの酸付加塩類が、組成物の全重量に対して0.001~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリ

ジン類及びそれらの酸付加塩類が、組成物の全重量に対して0.01~8重量%であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 少なくとも1つの糖単位を有する増粘ポリマーが：

- (1) 非イオン性のゲアーガム類；
  - (2) スクレログルカン又はキサントガム等の微生物由来のバイオ多糖ガム類；
  - (3) アラビアガム、ガッチガム、カラヤガム、トラガカントガム、カラゲナンガム、カンテンガム及びキャロブガム(イナゴマメガム)等の植物渗出液から得られるガム類；
  - (4) ペクチン類；
  - (5) アルギナート類；
  - (6) デンプン類；
  - (7) ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルセルロース類及びカルボキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルセルロース類；
- からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 非イオン性ゲアーガムが未変性のものであることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 ヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルセルロースがヒドロキシエチルセルロース又はヒドロキシプロピルセルロースであることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項12】 カルボキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルセルロースがカルボキシメチルセルロースであることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項13】 少なくとも1つの糖単位を有する増粘ポリマーが、組成物の全重量に対して0.01~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 前記増粘ポリマーが、組成物の全重量に対して0.1~5重量%であることを特徴とする請求項13に記載の組成物。

【請求項15】 少なくとも1つのカップラーを含有することを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】 カップラーが、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフトール類、複素環カップラー、及びこれらの化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 カップラーが、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキ

シベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1-アミノ-2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシベンゼン、 $\alpha$ -ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1-H-3-メチルピラゾル-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾル-5-オン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3,6-ジメチルピラゾロ[3,2-c]-1,2,4-トリアゾール、2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項16に記載の組成物。

【請求項18】 カップラーが、組成物の全重量に対して0.0001～15重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項15ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 少なくとも1つの付加的な酸化ベースを、組成物の全重量に対して0.0001～15重量%の割合で含有していることを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項20】 少なくとも1つの直接染料を、組成物の全重量に対して0.001～20重量%の割合でさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし19のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項21】 少なくとも1つの還元剤又は酸化防止剤を、組成物の全重量に対して0.05～1.5重量%の範囲の量でさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 組成物の全重量に対して少なくとも0.01重量%のカチオン性ポリマーをさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし21のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項23】 請求項1ないし22のいずれか1項に記載の染色用組成物と少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物を混合することにより得られることを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための使用準備が整った組成物。

【請求項24】 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩又はフェリシアン化物、過酸塩、それぞれの供与体又は補因子が存在する場合にはラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び2電子含有オキシドレクターゼ等の酸化物還元酵素から選択されることを特徴とする請求項23に記載の組成物。

【請求項25】 酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする請求項24に記載の組成物。

【請求項26】 酸化剤が、1～40容量の変化する力価の過酸化水素水であることを特徴とする請求項25に記載の組成物。

【請求項27】 3～12の範囲のpHを有することを

特徴とする請求項1ないし26のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項28】 染色用組成物及び／又は酸化組成物が、組成物の全重量に対して0.1～20重量%の割合で、アニオン性、カチオン性、非イオン性又は両性の界面活性剤から選択される少なくとも1つの界面活性剤を含有することを特徴とする請求項23に記載の組成物。

【請求項29】 適切な染色用媒体に請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを含む含有せしめてなる染色用組成物をケラチン繊維に適用し、染色用組成物の使用時にのみ混合されるか、又はすぐにすすぎを行わないで続いて適用される酸化組成物により、アルカリ性、中性もしくは酸性のpHで発色させることを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維の酸化染色方法において、請求項9ないし14のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーが染色用及び／又は酸化組成物に存在していることを特徴とする酸化染色方法。

【請求項30】 少なくとも2つの区画部を具備し、第1のものが請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを収容し、第2のものが少なくとも1つの酸化剤を収容し、請求項9ないし14のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーが第1の区画部及び／又は第2の区画部に存在していることを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」。

【請求項31】 少なくとも1つの区画部が請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを収容し、少なくとも1つの区画部が請求項9ないし14のいずれか1項に記載の組成物に使用される少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを収容し、少なくとも1つの他の区画部が少なくとも1つの酸化剤を収容することを特徴とするヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、適切な染色用媒体に、1-(4-アミノフェニル)ピロリジンとそれらの酸付加塩類から選択される少なくとも1つの酸化ベースと、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーとを含有せしめてなるケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を酸化染色するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】酸化染料先駆物質、特に、一般に酸化ベース(oxidation base)と呼ばれているオルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類、及び複素環ベース類を含有する染色用組成物でケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色することが知られている。酸化染料先駆物質は、最初は無色か極僅かに着色した化合物であり、酸化剤の存在下で毛髪に対する染色力が発現し、着色化合物が形成される。これらの着色化合物の形成は、酸化染色において使用される染色用組成物中に一般に存在する、調色化合物、又は「カップラー」と「酸化ベース」の酸化縮合又は「酸化ベース」それ自体の酸化縮合のいずれかに起因するものであり、カップラーは、特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類及びメタ-ジフェノール類及びある種の複素環化合物である。

【0003】一方では「酸化ベース」及び他方では「カップラー」を構成する様々な分子により、豊富なカラーパレットを得ることが可能になる。

【0004】これらの酸化染料により得られる、いわゆる「永久的な」着色は、いくつかの要求をさらに満足させるものでなくてはならない。即ち、所望の強さの色調が得られ、外的要因(光、悪天候、洗浄、パーマネントウェーブ処理、発汗、摩擦)に対して良好な耐性を示すものでなくてはならない。

【0005】また、染料はグレイの毛髪をカバーできるものでなければならず、よって可能な限り非選択的であること、すなわち、実際には毛髪の先端と根本の間で敏感度(すなわち傷み具合)が異なりうる、同じケラチン繊維に沿って可能な限り色差が小さくなるようにできなければならない。

【0006】よって、過酸化水素の存在下でパラ-フェニレンジアミン(PPD)カップリング生成物による毛髪の永久的染色は以前から知られており、広範囲に使用されている。それにもかかわらず、新規で良好な耐性を有する酸化ベースが探求されており、PPDの代替として提案されている。そのようなもののなかでも、第3級塩基N,N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミンが市販用毛髪染色用品において幅広く使用されている。それにもかかわらず、このような組成物を使用して得られる色調は、強度、色度又は毛髪が受けるであろう種々の攻撃に対する耐性において、必ずしも満足のいくものではなかった。

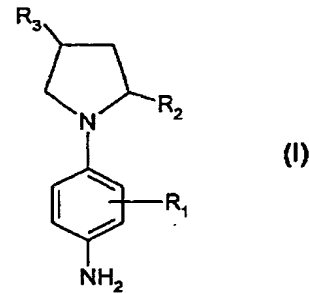
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】しかしながら、本出願人は、1-(4-アミノフェニル)ピロリジン及びそれらの酸付加塩類から選択される少なくとも1つの酸化ベースと少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを組合せることにより、多様で色度、強度があり、美しく、あまり選択的でな

く、繊維が被るであろう種々の攻撃に対して良好な耐性を示す色調を付与することのできる新規な酸化染料が得られることを見出した。この発見が本発明の基礎を形成する。

【0008】よって、本発明の第1の主題は、適切な染色用媒体に、酸化染料先駆物質として(i)次の式(I)：

【化2】



[上式中：R<sub>1</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>2</sub>は水素原子、-CONH<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>モノヒドロキシアルキル、又はC<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>ポリヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>3</sub>は水素原子又はOH基を示す]の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン及びその酸付加塩類の少なくとも1つを含有せしめてなるケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色用組成物において、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーをさらに含有せしめてなる組成物にある。

【0009】本発明の目的において、「糖単位」という表現は、単糖類部分(すなわち単糖類又は配糖体又は単糖)又はオリゴ糖類部分(異なってもよい単糖類単位の結合により形成される短鎖)又は多糖類部分[異なってもよい単糖類単位からなる長鎖、すなわち多糖類(ホモ多糖類又はヘテロ多糖類)]を示すものである。また糖単位は、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシ、アシルオキシ又はカルボキシル基で置換することもできる。

【0010】本発明の染色用組成物に使用可能な式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンの酸付加塩類は、特に塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択される。

【0011】このように定義された本発明の染色用組成物により、酸化組成物と混合した後に、選択性が低く、大気中の要因、例えば光や悪天候、及び発汗や毛髪が受けるであろう種々の処理の双方に対する耐性において優れた特性を示し、多様で色度、強度があり、美しい色調の着色にが得られる。

【0012】本発明の他の主題は、適切な染色用媒体に、少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマー、及び少なくとも1つの酸化剤を

含有せしめてなる、ケラチン繊維を酸化染色するための使用準備が整った組成物に関する。本発明の目的において使用準備が整った組成物という表現は、ケラチン繊維に直ちに適用することを意図した任意の組成物を意味すると理解されるものである。

【0013】また本発明は、適切な染色用媒体に、少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを含む染色用組成物をケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維に適用し、染色用組成物の使用時にのみ混合されるか、又はすぐにすすがれることなく続いて適用される酸化組成物によりアルカリ性、中性又は酸性のpHで発色させる、該繊維の酸化染色方法に関し、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーは染色用及び／又は酸化組成物中に含有されている。

【0014】さらに本発明の主題は、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を酸化染色するための多区画染色具又は「キット」である。このような染色具は、少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを収容する第1の区画部と、少なくとも1つの酸化剤を収容する第2の区画部を具備し、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーは第1の区画部及び／又は第2の区画部に収容されている。他の多区画染色具は、少なくとも1つの式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジンを収容する少なくとも1つの区画部、少なくとも1つの糖単位を有する少なくとも1つの増粘ポリマーを収容する少なくとも1つの区画部、及び少なくとも1つの酸化剤を収容する少なくとも1つの他の区画部を具備する。しかしながら、本発明の他の特徴、側面、主題及び利点は、以下の記載及び実施例を読むことによりより明らかになるであろう。

【0015】本発明の式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン(類)は、当業者によく知られている化合物であり、特に米国特許第5851237号、同5876464号及び同5993491号に記載され、調製されている。本発明においては：

—  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  が水素原子を示す；式(I)の化合物が1-(4-アミノフェニル)ピロリジンであるもの、又は、

—  $R_1$  及び  $R_3$  が水素原子を示し、 $R_2$  が  $-CH_2OH$  基を示す；式(I)の化合物が1-(4-アミノフェニル)-2-ピロリジンメタノールであるもの、又は、

—  $R_1$  が水素原子を示し、 $R_2$  が  $-CH_2OH$  基を示し、 $R_3$  がOH基を示す；式(I)の化合物が1-(4-アミノフェニル)-4-ヒドロキシ-2-ピロリジンメタノールであるもの、又は、

—  $R_1$  及び  $R_3$  が水素原子を示し、 $R_2$  が  $-CONH_2$  基を示す；式(I)の化合物がN-(4-アミノフェニル)ピロリンアミドであるもの、といった式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン類を使用することが特に好

ましい。

【0016】本発明で使用される式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン(類)は、本発明の組成物の全重量に対して約0.001~10重量%、好ましくはこの重量に対して約0.01~8重量%である。

【0017】本発明の少なくとも1つの糖単位を有する増粘ポリマー(類)は：

(1) 非イオン性のグアーガム類；

(2) 微生物由来のバイオ多糖ガム類(バイオポリサッカライドガム)、例えばスクレログルカン又はキサントガム；

(3) 植物滲出液から得られるガム類、例えばアラビアガム、ガッチ(ghatti)ガム、カラヤガム、トラガcantガム、カラゲナンガム、カンテンガム及びキャロブガム(イナゴマメガム)；

(4) ペクチン類；

(5) アルギナート類；

(6) デンプン類；

(7) ヒドロキシ( $C_1-C_6$ )アルキルセルロース類及びカルボキシ( $C_1-C_6$ )アルキルセルロース類；から選択される。

【0018】非イオン性のグアーガムは変性していても未変性であってもよい。未変性のグアーガム類は、例えばユニペクチン社(UNIPECTNE)からヴィドガム(VIDOGUM)GH175の名称で、またメイホール社(MEYHALL)からメイプログアー(MEYPRO-GUAR)とジャガー(JAGUAR)Cの名称で販売されている製品である。

【0019】変性した非イオン性のグアーガム類は、特に $C_1-C_6$ ヒドロキシアルキル基で変性される。ヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル及びヒドロキシブチル基を挙げることができる。これらのグアーガム類は従来からよく知られているものであり、例えばヒドロキシプロピル基で変性されたグアーガムを得るためには、対応のアルケンオキシド、例えばプロピレンオキシドと反応させることにより調製することができる。グアーガム中に存在する遊離のヒドロキシル官能基の数により消費されるアルケンオキシド分子の数に相当するヒドロキシアルキル化度は、好ましくは0.4~1.2の間で変化する。

【0020】このようなヒドロキシアルキル基で任意に変性された非イオン性のグアーガム類は、例えばローン・プーラン社(RHONE-POULENC)(メイホール社)からジャガー(JAGUAR)HP8、ジャガーHP60及びジャガーHP120、ジャガーDC293及びジャガーHP105の商品名で、又はアクアロン社(AQUALON)からガラクタソール(GALACTASOL)4H4FD2の名称で販売されている。

【0021】微生物由来のバイオ多糖類ガム類、例えばスクレログルカン又はキサントガム、植物滲出液から

得られるガム類、例えばアラビアガム、ガッチガム、カラヤガム、トラガカントガム、カラゲナンガム、カンテンガム及びキャロブガム、ヒドロキシアルキルセルロース類及びカルボキシメチルセルロース類、ペクチン類、アルギナート類及びデンプン類は当業者によく知られているものであり、特にロバート・エル・デイビッドソン (Robert L. DAVIDSON) により、マグローヒル社 (McGraw Hill Book Company) (1980) から出版された「水溶性ガムと樹脂のハンドブック」と題された書籍に記載されている。

【0022】これらのガム類の中で、本発明で特に使用されるスクレログルカン、サノフィ (SANOFI) バイオインダストリーからアクチガム (ACTIGUM) CS、特にアクチガム CS 11、及びアルバン・ミュラー・インターナショナル (ALBAN MULLER INTERNATIONAL) からアミゲル (AMIGEL) の名称で販売されている製品である。また、その他のスクレログルカン、例えば仏国特許出願第 2633940 号においてグリオキサールで処理されたものを使用することもできる。

【0023】本発明で特に使用されるキサントガムは、ニュートラスイート・ケルコ社 (NUTRASWEET KELCO) からケルトロール (KELTROL)、ケルトロール T、ケルトロール TF、ケルトロール BT、ケルトロール RD、ケルトロール CG の名称で、又はローディア・シミー社 (RHODIA CHIMIE) からローディケア (RHODICARE) S、ローディケア H の名称で販売されている製品である。

【0024】ヒドロキシ ( $C_1-C_6$ ) アルキルセルロース類は、特にヒドロキシエチルセルロース、例えばアメルコ社 (AMERCHOL) からセロサイズ (CELLOSIZ) QP 3 L、セロサイズ QP 4400 H、セロサイズ QP 30000 H、セロサイズ HEC 30000 A、セロサイズ・ポリマー PCG 10、又はハーキュレス社 (HERCULES) からナトロゾール (NATROSOL) 250 HHR、ナトロゾール 250 MR、ナトロゾール 250 M、ナトロゾール 250 HHXR、ナトロゾール 250 HHX、ナトロゾール 250 HR、ナトロゾール HX、又はヘキスト社 (HECHST) からチロース (TYLOSE) H1000 の名称で販売されているものである。

【0025】またヒドロキシ ( $C_1-C_6$ ) アルキルセルロース類は、特にヒドロキシプロピルセルロース、例えばアクアロン社からクリューセル (KLUCCEL) EF、クリューセル H、クリューセル LHF、クリューセル MF、クリューセル G の名称で販売されている製品である。

【0026】好ましく使用されるカルボキシ ( $C_1-C_6$ ) アルキルセルロース類はカルボキシメチルセルロースであり、アクアロン社からブラノース (BLANOSE) 7 M8/SF、ブラノース・ラフィニー (RAFFINEE) 7 M、ブラノース 7 LF、ブラノース 7 MF、ブラノース 9 M31 F、ブラノース 12 M31 XP、ブラノース 12 M31 P、ブラノース 9 M31 XF、ブラノース 7 H、ブ

ラノース 7 M31、ブラノース 7 H3 SXF、又はハーキュレス社からアクアソルブ (AQUASORB) A500 及びアンバーガム (AMBERGUM) 1221、又はモンテロ社 (MONTE LLO) からセロゲン (CELLOGEN) HP810A 及びセロゲン HP6HS9、又はアヴェベ社 (AVEBE) からプリメローズ (PRIMELLOSE) の名称で販売されている製品を挙げることができる。

【0027】本発明の組成物に使用される少なくとも 1 つの糖単位を有する増粘ポリマーは、組成物の全重量に対して、好ましくは約 0.01~10 重量%、特に約 0.1~5 重量%の割合で本組成物中に存在する。

【0028】本発明の組成物は、好ましくは少なくとも 1 つのカップラーを含有する。このようなカップラーとしては、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、ナフトール類及び複素環カップラー、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、セサモール及びその誘導体、ビリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラズロン類、インダゾール類、ベンゾイミダゾール類、ベンゾチアゾール類、ベンゾオキサゾール類、1,3-ベンゾジオキサール類、キノリン類及びその酸付加塩類を挙げることができる。

【0029】これらのカップラーは、特に、2,4-ジアミノ-1-( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-アミノ-4-( $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1-アミノ-2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシベンゼン、 $\alpha$ -ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルビリジン、1-H-3-メチルピラゾル-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾル-5-オン、2-アミノ-3-ヒドロキシビリジン、3,6-ジメチルピラゾロ[3,2-c]-1,2,4-トリアゾール、2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、及びそれらの酸付加塩類から選択される。

【0030】これらのカップラー(類)は、組成物の全重量に対して 0.0001~15 重量%の濃度で、本発明の組成物中に存在する。

【0031】本発明の染色用組成物は、式(I)の1-(4-アミノフェニル)ピロリジン類とは異なる少なくとも 1 つの付加的な酸化ベース、及び/又は少なくとも 1 つの直接染料をさらに含有してもよい。本発明で使用可能な付加的な酸化ベース類としては、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、1-N,N-ビス(2-ヒドロ

キシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、パラ-アミノフェノール類、例えば3-メチル-4-アミノフェノール及び4-アミノフェノール、オルト-フェニレンジアミン類、オルト-アミノフェノール類、複ベース類、複素環ベース類、例えば2,4,5,6-テトラアミノピリミジン等のピリミジン類、又は1-(2-ヒドロキシエチル)-4,5-ジアミノピラゾール等のピラゾール類を挙げることができる。付加的な酸化ベース(類)は、前記組成物の全重量に対して0.0001~15重量%の濃度で存在する。

【0032】特に色調を光沢に富むものにより変えるために使用される直接染料は、特に中性のカチオン性又はアニオン性、ニトロ、アゾ又はアントラキノン染料から選択され、組成物の全重量に対して約0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%の割合である。

【0033】組成物の適切な染色用媒体は、好ましくは水で構成される水性媒体であり、有利には、特にアルコールを含む化粧品的に許容可能な有機溶媒、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール、グリコール類又はグリコールエーテル類、例えばエチレングリコールのモノメチル、モノエチル及びモノブチルエーテル、プロピレングリコール又はそのエーテル類、例えばプロピレングリコールのモノメチルエーテル、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、並びにジエチレングリコールのアルキルエーテル類、例えばジエチレングリコールのモノエチルエーテル又はモノブチルエーテルを、組成物の総重量に対して約0.5~20重量%、好ましくは2~10重量%の濃度で含有する。

【0034】本発明の組成物は、従来から酸化染色において知られているその他の薬剤、例えばEDTA及びエチドロン酸のような金属イオン封鎖剤、紫外線遮蔽剤、

ワックス、揮発性又は非揮発性で環状、直鎖状又は分枝状のシリコン、防腐剤、セラミド類、擬似セラミド類、植物性油、鉱物性油又は合成油、ビタミン類又はプロビタミン、例えばパンテノール、乳白剤、及び本発明で定義される増粘剤以外の増粘剤、並びにカチオン性ポリマー等の種々の慣習的なアジュバントを有効量さらに含有してもよい。

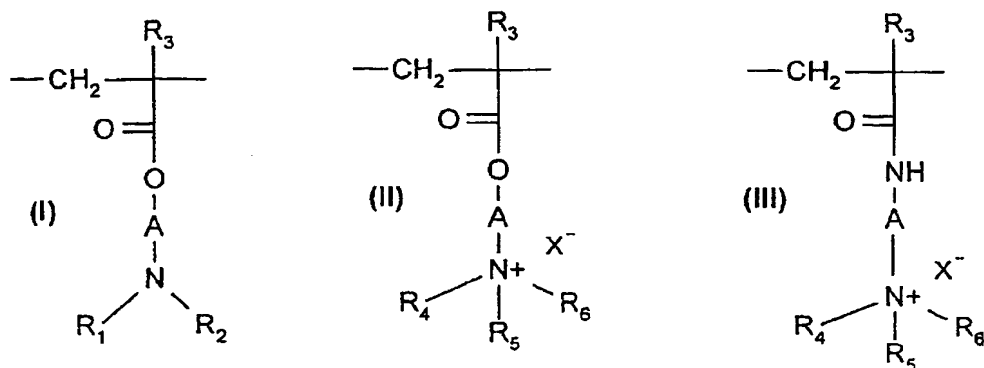
#### 【0035】カチオン性ポリマー

本発明の目的において、「カチオン性ポリマー」という表現は、カチオン基及び/又はカチオン基にイオン化され得る基を含有する任意のポリマーを示す。本発明で使用可能なカチオン性ポリマーは、毛髪美容特性を改善するために、既にそれ自体公知のもの全て、すなわち特に、欧州特許出願公開第337354号、及び仏国特許第2270846号、同2383660号、同2598611号、同2470596号及び同2519863号に記載されているものから選択することができる。

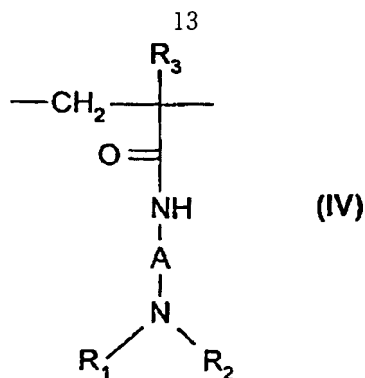
【0036】好ましいカチオン性ポリマーは、主ポリマー鎖の一部を形成するか、又はそこに直接結合した側鎖置換基により担持され得る、第1級、第2級、第3級及び/又は第4級アミン基を有する単位を含有するものから選択される。使用されるカチオン性ポリマーは、一般的に約500~5×10<sup>6</sup>、好ましくは約10<sup>3</sup>~3×10<sup>6</sup>の数平均分子量を有する。カチオン性ポリマーとして、ポリアミン、ポリアミノアミド及び第4級ポリアンモニウム型のポリマーを特に挙げることができる。それらは特に、仏国特許第2505348号又は同2542997号に記載されている。前記ポリマーの中でも、次のものを挙げることができる：

【0037】(1) 次の式(I)、(II)、(III)又は(IV)：

【化3】







[上式中：R<sub>3</sub> は同一でも異なってもよく、水素原子又はCH<sub>3</sub>基を示し；Aは同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で、1～6の炭素原子、好ましくは2又は3の炭素原子のアルキル基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を示し；R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は同一でも異なってもよく、1～18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基を示し；R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、水素又は1～6の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し；Xは無機又は有機酸から誘導されたアニオン、例えばメトスルファートアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す]の単位の少なくとも1つを有し、アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導されたホモポリマー又はコポリマー。

【0038】ファミリー(1)のポリマーは、さらに、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ジアセトンアクリルアミド類、窒素が低級(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルで置換されたメタクリルアミド類とアクリルアミド類、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステル、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、ビニルエステルのファミリーから選択されるモノマーから誘導される一又は複数の単位を含んでいてもよい。

【0039】しかし、ファミリー(1)のこれらのポリマーとしては次のものを挙げることができる。

ー 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社(HERCULES)からハーコフロック(HERCOFLOC)の名称で販売されているもの。

ー 例えば欧州特許出願公開第080976号に記載され、チバガイギー社(CIBA GEIGY)からビナクアット(BIN A QUAT) P100の名称で販売されている、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー。

ー ハーキュレス社からレテン(RETEN)なる名称で販売されているアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートのコポリマ

ー。

ー ビニルピロリドン/アクリル酸又はメタクリル酸ジアリルアミノアルキルのコポリマーで第4級化等されていてもよいもの、例えばISP社から「ガフクアット(GAFQUAT)」なる名称で販売されている製品、例えば「ガフクアット734」又は「ガフクアット755」、あるいは「コポリマー845、958及び937」と呼ばれている製品。これらのポリマーは仏国特許第2077143号及び同2393573号に詳細に記載されている。

ー メタクリル酸ジメチルアミノエチル/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンのターポリマー、例えばISP社からガフィックス(GAFFIX) VC713なる名称で販売されている製品。

ー 特にISP社からスタイルゼ(STYLEZE) CC10なる名称で市販されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー。

ー 及びISP社から「ガフクアットHS100」の名称で販売されている製品のような、第4級化ビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー。

【0040】(2) 仏国特許第1492597号に記載された第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)から「JR」(JR400、JR125、JR30M)又は「LR」(LR400、LR30M)なる名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはまたCTFA辞典においてトリメチルアンモニウム基により置換されたエポキシドと反応するヒドロキシエチルセルロース第4級アンモニウムとして定義されている。

【0041】(3) 第4級アンモニウム水溶性モノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースコポリマーのようなカチオン性セルロース誘導体で、米国特許第4131576号に特に記載されているもの、例えば、特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩がグラフトしたヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース。この定義に対応する市販品は特にナショナル・スターチ社(National Starch)から「セルクアット(Celquat) L200」及び「セルクアットH100」なる名称で販売されている製品である。

【0042】(4) 特に米国特許第3589578号及び同4031307号に記載されたカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を含むグアーガム。2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)で変性されたグアーガムが例えば使用される。このような製品は、特にメイホール社(MEY HALL)からジャガー(JAGUAR) C13S、ジャガーC1

5、ジャガーC17又はジャガーC162なる商品名で市販されている。

【0043】(5) 酸素、硫黄又は窒素原子あるいは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシルアルキレン基と、ピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化及び／又は第4級化生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第2162025号及び同2280361号に記載されている。

【0044】(6) 特に、酸化合物とポリアミンの重縮合により調製される水溶性ポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、二不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド等、もしくは、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又は二不飽和誘導体に対して反応する二官能化合物の反応の結果生じたオリゴマーで架橋され得；架橋剤は、ポリアミノアミドの1アミン基当たり0.025～0.35モルの範囲の割合で使用され；これらのポリアミノアミド類は、アルキル化されるか、それらが—又は複数の第3級アミン官能基を含む場合には第4級化され得る。このようなポリマーは、特に仏国特許第2252840号及び同2368508号に記載されている。

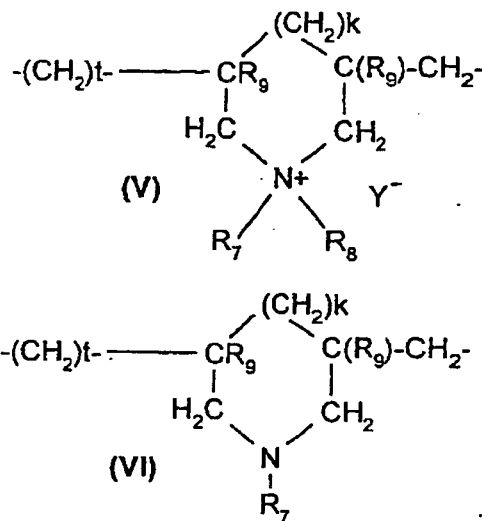
【0045】(7) ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が1～4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを示す、アジピン酸-ジアルキルアミノヒドロキシルアルキルジアリルアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。これらの誘導体として、特にサンド社(Sandoz)から「カルタレチン(Cartaretine)F、F4又はF8」の名称で販売されている、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル/ジエチレントリアミンのポリマーを挙げることができる。

【0046】(8) 3～8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも1つの第2級アミン基と2つの第1級アミン基を含有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1～1.4:1であり；そこで得られるポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5:1～1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させたものである。このようなポリマーは、特に米国特許第3227615号及び同2961347号に記載

されている。このタイプのポリマーは、特に、ハーキュレス社から「ハーコセット(Hercosett)57」の名称で、あるいはアジピン酸/エポキシプロピル/ジエチレントリアミンのコポリマーの場合は、ハーキュレス社から「デルセット(Delsette)101」又は「PD170」の名称で市販されている。

【0047】(9) アルキルジアリルアミン又はジアリルジアリルアンモニウムのシクロホモポリマー、例えば、次の式(V)又は(VI)：

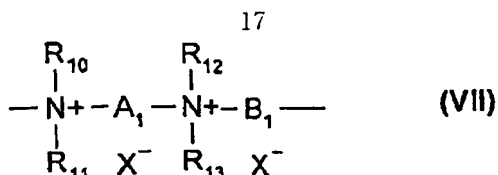
【化4】



[上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は1であり；R9は、水素原子又はメチル基を示し；R7及びR8は互いに独立して、1～22の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1～5の炭素原子を有するヒドロキシルアルキル基、又は低級(C1～C4)アミドアルキル基を示すか、又はR7及びR8は、それらが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばピペリジニル又はモルホリニルを示してもよく；R7とR8は互いに独立して、好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基を示し；Y-はアニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シトラート、タートラート、ビスルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである]に相当する単位を、鎖の主な構成要素として含むホモポリマー又はコポリマー。これらのポリマーは、特に、仏国特許第2080759号、及びその追加特許第2190406号に記載されている。上述したポリマーとしては、特にカルゴン社(Calgon)から「メルクアット(Merquat)100」の名称で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びその低重量平均分子量のホモログ)、及び「メルクアット550」の名称で市販されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

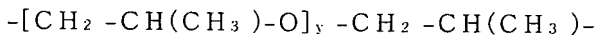
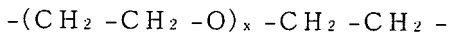
【0048】(10) 次の式：

【化5】

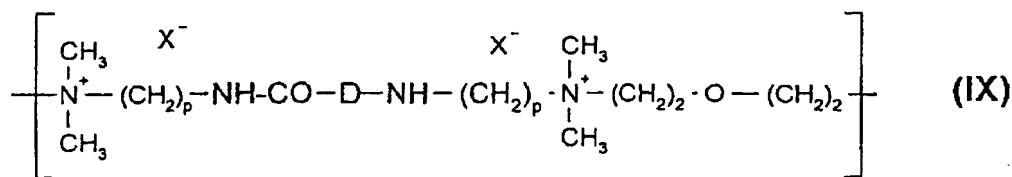


{上式(VII)中:  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  は同一でも異なってもよく、1~20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリアル脂肪族基、もしくは低級ヒドロキシアリル脂肪族基を示すか、又は  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  は、共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子と共に、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は  $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  は、 $\text{R}_{14}$  がアルキレンで、Dが第4級アンモニウム基である、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$  又は  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$  基又はニトリル、エステル、アシル、アミド基で置換される、直鎖状又は分枝状の  $\text{C}_1-\text{C}_6$  アルキル基を示し;  $\text{A}_1$  及び  $\text{B}_1$  は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入、又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2~20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、 $\text{X}^-$  は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し;  $\text{A}_1$ 、 $\text{R}_{10}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、それらが結合する2つの窒素原子と共にピペラジン環を形成可能で;  $\text{A}_1$  が飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のアルキレン又はヒドロキシアリル基を示す場合は、 $\text{B}_1$  はさらに  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$  基を示し、ここで  $n$  は1~100、好ましくは1~50であり、Dは:

a) 式:  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  のグリコール残基[該式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式:



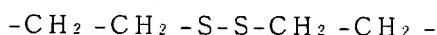
(上式中、 $x$  及び  $y$  は、定まった一つの重合度を表す1~4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1~4の任意の数を示す)の一つに相当する基を示す];



[上式中、 $p$  は約1~6の間で変化する整数であり、Dはゼロであるか、又は  $r$  が4又は7の数を示す  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  基を表すことができ、 $\text{X}^-$  はアニオンである]の繰返し単位からなる第4級ポリアンモニウムポリマー。このようなポリマーは、米国特許第4157388号、同4390689号、同4702906号及

b) ジ二級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体;

c) 式:  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$  のジ二級ジアミン残基[上式中、Yは、次の式:



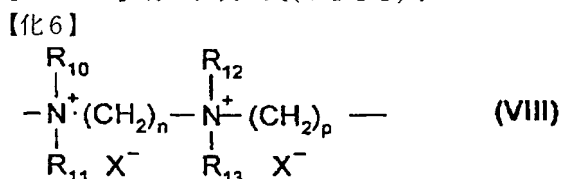
で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素基を示す];

d) 式:  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  のウレイレン基;

を示し;  $\text{X}^-$  は好ましくはアニオン、例えば塩化物又は臭化物である。Iに相当する繰返し単位を含有する第4級ジアンモニウムポリマー。

【0049】これらのポリマーは、一般的に1000~100000の数平均分子量を有する。この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、同2270846号、同2316271号、同2336434号及び同2413907号、及び米国特許第2273780号、同2375853号、同2388614号、同2454547号、同3206462号、同2261002号、同2271378号、同3874870号、同4001432号、同3929990号、同3966904号、同4005193号、同4025617号、同4025627号、同4025653号、同4026945号、及び同4027020号に記載されている。

【0050】特に、次の式(VIII):



[上式中、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  は同一でも異なってもよく、約1~4の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアリル基を示し、 $n$  及び  $p$  は約2~20の範囲の整数であり、 $\text{X}^-$  は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]に相当する繰返し単位からなるポリマーを使用することができる。

【0051】(11) 次の式(IX):

【化7】

び同4719282号に記載されている方法に従い調製することができる。それらは特に、欧州特許公開第122324号に記載されている。このようなものとしては、例えば、ミラノール社(Miranol)から販売されている「ミラポール(Mirapol)A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」

を挙げることができる。

【0052】(12) 第4級ビニルピロリドン及びビニルイミダゾールポリマー、例えば、B. A. S. F. 社からルビクアット(Luviquat)FC905、FC550及びFC370の名称で市販されている製品。

(13) CTF A辞典で「ポリエチレングリコール(15)獣脂ポリアミン」なる名称で呼ばれている、ヘンケル社(Henkel)から販売されているポリクアート(Polyquart)Hのようなポリアミン類。

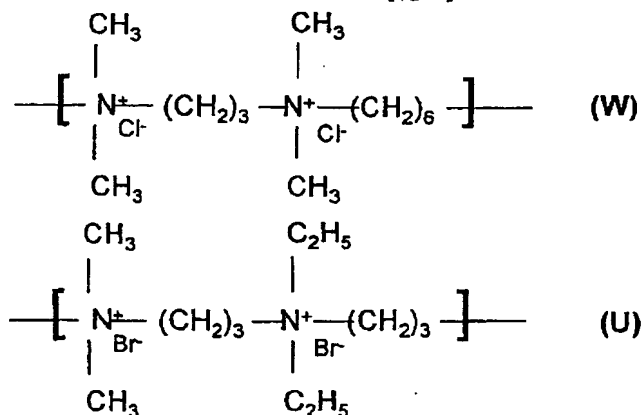
【0053】(14) メタクリロイルオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル)トリ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル)アンモニウム塩の架橋したポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合し、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を含む化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の前記ポリマーを含む分散液の形態での、アクリルアミド/メタ

ドの架橋コポリマー(重量比:20/80)を使用することができる。この分散液は、アライド・コロイズ社(ALLIED COLLOIDS)から「サルケア(登録商標)SC92」の名称で市販されている。また、鉱物性油又は液状エステル中に約50重量%のホモポリマーを含むメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ホモポリマーを使用することもできる。これらの分散液は、アライド・コロイズ社から「サルケア(登録商標)SC95」及び「サルケア(登録商標)SC96」の名称で市販されている。

【0054】本発明の範囲内で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン類、特に、ポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有するポリマー、ポリアミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレレン類及びキチン誘導体である。

【0055】本発明で使用可能な全カチオン性ポリマーのなかでも、ファミリー(1)、(9)、(10)、(11)及び(14)のポリマー、特に次の式(W)及び(U)：

【化8】



のポリマーが好ましく使用される。

【0056】本発明の組成物におけるカチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して約0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.1~3重量%の間で変化し得る。

【0057】前記組成物に、還元剤又は抗酸化剤をさらに含めることもできる。これらは、特に亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン及びホモゲンチジン酸の中から選択することができ、それらは、組成物の全重量に対して約0.05~1.5重量%の範囲の量で一般的に存在する。

【0058】本発明の組成物は、一又は複数の脂肪アルコールをさらに含有していてもよく、これらの脂肪アルコールは純粋な形態又は混合物の形態で導入される。そのようなものとしては、特にラウリル、セチル、ステア

ル又はオレイルアルコール、又はそれらの混合物を挙

げることができる。これらの脂肪アルコール類は、組成物の全重量に対して約0.001~20重量%である。

【0059】好ましくは、本発明の使用準備が整った組成物の染色用組成物及び/又は酸化組成物は少なくとも1つの非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性の界面活性剤を、約0.1~20重量%の割合で含有する。特に好ましくは、前記組成物は、少なくとも1つの非イオン性界面活性剤を含有する。

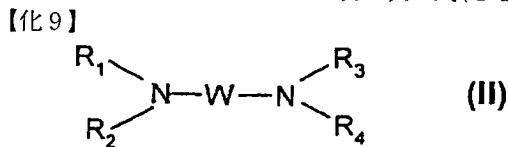
【0060】もちろん、当業者であれば、本発明の酸化染色用組成物に固有の利点が、検討される添加剤によって悪影響を受けないか実質的に受けないよう留意して、上述の付加的な化合物(類)を選択するであろう。

【0061】酸化組成物において、酸化剤は、好ましくは過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸アルカリ金属塩、フェリシアン化物、過ホウ素酸塩及び過硫酸塩等の過酸塩の中から選択される。過酸化水素の使用が特に好ましい。この酸化剤は、有利には過酸化水素水からなり、その力価は、特に約1~40容量、さらに好ましくは約5

〜40容量の間で変化させることが可能である。それぞれの供与体又は補因子が存在する場合には、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び2電子を含有するオキシドレダクターゼ(例えば、ウリカーゼ)等、一又は複数の酸化物還元酵素を酸化剤として使用することが可能である。

【0062】染色用組成物又はケラチン繊維に塗布される使用準備が整った組成物(本発明の染色組成物と酸化組成物を混合して得られる組成物)のpHは、一般に3〜12である。そして、好ましくは6〜11であり、ケラチン繊維の染色における従来技術で良く知られている酸性又はアルカリ性化剤で所望の値に調節することができる。

【0063】アルカリ性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、オキシエチレン化及び／又はオキシプロピレン化エチレンジアミン類及びヒドロキシアルキルアミン類、水酸化ナトリウム又はカリウム、及び次の式(II)：



[ここで、Wは、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基又はヒドロキシル

基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一でも異なってもよく、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を表す]の化合物を挙げることができる。

【0064】酸性化剤は、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、カルボン酸類、例えば酒石酸、クエン酸、乳酸、又はスルホン酸類である。

【0065】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば、液体、パウダー、クリーム、ゲル、場合によっては加圧された形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態で提供することができる。

【0066】本発明の染色方法は、好ましくは、使用時に本発明の染色用組成物と酸化組成物でその場で調製した使用準備が整った組成物を、乾燥又は湿ったケラチン繊維に塗布し、好ましくは約1〜60分間、より好ましくは約10〜45分間その組成物にさらして作用させ、繊維をすすぎ、ついで場合に応じてシャンプーで洗浄し、さらにもう一度すすぎ、乾燥することからなる。

【0067】

【実施例】次の実施例は本発明を例証するものである。次の染色用組成物を調製した：(グラムで表す)

【表1】

実施例	1 本発明品	2 従来品
1-(4-アミノフェニル)ピロリジン-ジヒドロクロリド(本発明の酸化ベース)	0.470	
2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン-ジヒドロクロリド(カップラー)	0.482	0.482
N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-バラ-フェニレンジアミン-スルファート(従来の酸化ベース)		0.392
非イオン性グアーガム[メイホール社のメイプログアー50]	0.75	0.75
染色用担体(*)	適量	適量
脱塩水	計100にする量	計100にする量

(\*)染色用担体

- セピック社(SEPPIC)からオラミックス(0 RAMIX)CG110(登録商標)の名称で販売されているC<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>アルキルポリゲルコシドの60%水溶液
- エタノール
- ベンジルアルコール
- ポリエチレングリコール400
- アクゾ社(AKZO)からディソルイン(DISSO LUINE)D-40(登録商標)の名称で販売されている、ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の40%水溶液
- メタ重亜硫酸ナトリウム

3.24 g AS\*  
18.0 g  
1.8 g  
2.7 g  
0.43 g AS\*  
0.205 g

ー 20.5%のNH<sub>3</sub>を含有するアンモニア水

10.0g

AS\*は活性物質を示す。

【0068】使用時に、上述した各染色用組成物を、同重量の20容量の過酸化水素(6重量%)と混合した。このようにして調製された混合物を、白髪を90%含有するナチュラルなグレイの毛髪の束に30分間適用した。ついで、毛髪の束をすすぎ、標準的なシャンプーを用いて洗髪を行い、再度すすいで乾燥した。

【0069】色調をミノルタCM2002比色計を使用し、L\*a\*b\*系により測定した。このL\*a\*b\*系において、3つのパラメータは、それぞれ強度(L\*)、暗度(shade)(a\*)及び飽和度(b\*)を示す。この系において、L値が高くなればなる程、色は明るくなるか、又は

弱まる。逆に、L値が低くなればなるほど、色は濃くなるか、又は強まる。

【0070】結果を次の表(I)にまとめる。

【表2】

表(I)

実施例	L*
2	26.66
1	22.21

【0071】結論：本発明の組合せ(1)により、従来品(2)よりもより強く染色された(よりL値が低い)。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB082 AB352 AB411 AC102  
AC152 AC471 AC532 AC551  
AC552 AC851 AC852 AD042  
AD211 AD212 AD241 AD271  
AD281 AD301 AD351 AD352  
AD411 BB04 BB07 CC36  
DD27 EE26